

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-133032
(43)Date of publication of application : 17.08.1982

(51)Int.Cl. B29D 27/00
C08J 9/00

(21)Application number : 56-018487 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 10.02.1981 (72)Inventor : HOSHI KORIKU
SAITO KAZUAKI
NORO MASAJI

(54) MANUFACTURE OF HIGHLY EXPANDED POLYOLEFINIC RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply manufacture a highly expanded polyolefinic resin by molding a polyolefinic resin under a condition that the resin is bridged at a gel fraction of 20% or less and a H.M.I. value of 15g/10min in the presence of an organic peroxide.

CONSTITUTION: A polyolefinic resin is subjected to a cross-linking treatment by heating in the presence of an organic peroxide to such an extent that gel fraction reaches 20% or less and H.M.I. reaches 15.0g/10min or less. Afterwards, the polyolefinic resin so treated is mixed with an organic solvent type blowing agent of a low boiling point at a high temperature and a high pressure, and the mixture is extruded into a low-temperature and low-pressure region. Thus, a highly expanded polyolefinic resin can be manufactured economically by a simplified process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-133032

⑬ Int. Cl.³
B 29 D 27/00
C 08 J 9/00

識別記号
207
CES

府内整理番号
2114-4F
7365-4F

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月17日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ ポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法

⑯ 特 願 昭56-18487

⑰ 出 願 昭56(1981)2月10日

⑱ 発明者 星光陸

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

⑲ 発明者 斎藤和昭

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

⑳ 発明者 野呂正司

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

㉑ 出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6

号

㉒ 代理人 弁理士 阿形明

明細書

1. 発明の名称 ポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 ポリオレフィン樹脂を有機過酸化物の存在下で加熱し、ゲル分率が20%を超える、かつH.M.I.が15.0%／10分を超えない範囲まで架橋処理したのち、低沸点の有機溶剤型発泡剤と高温高圧下において混合し、次いで低温低圧域に押出すことを特徴とするポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法。

2 ポリオレフィン樹脂を有機過酸化物とともに低沸点の有機溶剤型発泡剤と高温高圧下において混合し、ゲル分率が20%を超える、かつH.M.I.が15.0%／10分を超えない範囲まで架橋処理させながら、低温低圧域に押出すことを特徴とするポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば本発明は、化学的発泡に匹敵する広い発泡温度領域を有する物理的発泡により簡単な操作及び条件選択でポリオレフィン樹脂高発泡体を製造する方法に関するものである。

従来、ポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法として、大別して物理的発泡方法と化学的発泡方法の2種類が公知である。すなわち、物理的発泡方法では、溶融状態のポリオレフィン樹脂に対して高温高圧下で揮発性発泡剤（物理発泡剤ともいう）を混合し、これを低温低圧域に押出すことによつて高発泡体を得る方法であり、一方化学的発泡方法では、有機過酸化物などの架橋剤を用いて樹脂を架橋し、その粘弾性特性を発泡に適するよう調節したのち又は調節しつつ熱分解型発泡剤（化学発泡剤ともいう）を用いて高発泡体を得る方法である。

特開昭57-133032 (2)

物理的発泡法は、無架橋発泡法のため工程が簡単であるという特徴を有するが、反面発泡に適する温度範囲が極めて狭く、特に高結晶性のポリオレフィン樹脂についてはその傾向が著しく未だに工業的に実用化しうる技術が完成されていないのが現状である。

化学的発泡法では、架橋剤によつて樹脂の粘弾性を調節するので、発泡温度領域は広がり発泡が容易になるが、押出機によつてまず未架橋シートを製造し、その後に架橋、発泡工程を経る必要があるため、安価な物理発泡剤を用いることができず、高価な化学発泡剤を用いざるを得ないという問題を伴う。

本発明者らは、かかる現状に鑑み、化学的発泡法のように広い発泡温度領域を有し、しかも物理的発泡法のように簡単な工程で、かつ経済的な方法によつてポリオレフィン樹脂の高発泡体を製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、低沸点の有機溶剤型発泡

子の側鎖にほとんど長鎖分枝を有しない低圧法低密度ポリエチレンである。より好ましいポリオレフィン樹脂は高密度ポリエチレンであり、さらに最も好ましいものは重複平均分子量が20万以上の高分子量高密度ポリエチレンである。

ところで、ポリエチレンは有機過酸化物によつて容易に架橋するのに対し、ポリプロピレンはそのままでは分解して架橋することが困難であるので、反応性モノマーなどの樹脂改質剤を添加して架橋を促進させる必要がある。

また、高密度ポリエチレンの中でも、特に重複平均分子量が20万以上のものは、本発明におけるゲル分率とH.M.I.の範囲を満足する樹脂の改質を比較的容易に達成しうる。

本発明に用いる有機溶剤型発泡剤としては、例えはプロパン、ブタン、ベンタンのような脂肪族炭化水素化合物、ジクロロジフルオロメタン、1,2-ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロモノフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、塩化メチル、塩化メチレンのようなハログ

剤と、ポリオレフィン樹脂を高圧高圧下において混合したのち、低温低圧域に押出して発泡体を製造する際に、該ポリオレフィン樹脂が有機過酸化物によつてゲル分率が20%以下、かつH.M.I.が15.0% / 10分以下に架橋されている条件のもとで発泡体の形成を行わせることを特徴とするものである。

本発明に用いるポリオレフィン樹脂としては、例えは低密度、中密度、高密度のポリエチレン、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレンなどのエチレンを主成分とする共重合体、ポリプロピレン、プロピレンを主成分とする共重合体、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルベンテン-1などの1種又は2種以上の混合物、あるいはこれらを主成分とする他のプラスチック、ゴムとの混合物などが挙げられるが、本発明方法が効果的に適用しうる好ましいポリオレフィン樹脂は、高結晶性のポリエチレン及びポリプロピレンであり、またポリマーを構成する高分

ン化炭化水素化合物、エチルアルコール、プロピルアルコールのようなアルコール類、エーテル類、エステル類などが挙げられるこれらは単独で用いてもよいし、また2種以上の混合物として用いてもよい。好ましい発泡剤としては、発泡後の発泡体の経時収縮が少なく、かつ取扱い上も安全な1,2-ジクロロテトラフルオロエタンが挙げられるが、さらに好ましい発泡剤として1,2-ジクロロテトラフルオロエタンとトリクロロモノフルオロメタンとの混合物若しくは1,2-ジクロロテトラフルオロエタンとジクロロジフルオロメタンとの混合物を挙げることができる。これらの混合系の発泡剤を用いることによつて、より均一微細な気泡を生成させることができ、クッション性、断熱性などを良化することができる。

発泡剤の使用量は、樹脂100%に対して0.01~2.0モルの範囲であるのが好ましい。

本発明で用いる有機過酸化物は、加熱することにより分解してラジカルを発生する通常の有機過酸化物でよく、ポリオレフィンに比較的適するも

のとしては、例えばジクミルバーオキサイド、α, α'-ビス(チープチルバーオキシ) - ポーリジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(チープチルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(チープチルバーオキシ)ヘキシン-3などが挙げられるが、特に好ましい架橋剤は、架橋速度、架橋効率などが優れているジクミルバーオキシドである。

架橋剤の使用量は、樹脂100重量部に対して0.01~5重量部の範囲であるのが好ましい。

本発明では、発泡時にポリオレフィン樹脂が有機過酸化物によつてゲル分率が20%以下で、かつH.M.I.が15.0% / 10分以下に架橋されていることが必要である。

ここでいうゲル分率は、以下の式により求められる。

$$\text{ゲル分率}(\%) = \frac{W'}{W} \times 100$$

(ただしW'はトルエン中で架橋ポリオレフィン樹脂を10時間煮沸後の未溶融樹脂重量、Wはト

ル分率が20%以下で、かつH.M.I.を15.0% / 10分以下にするのが困難である場合には、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレートなどの架橋助剤を少量併用するなどの方法によつて比較的容易に達成することができる。

本発明においては、発泡を開始する以前に所定の架橋が完了している必要がある。架橋する時期に關しては、押出機中で有機溶剤型発泡剤の存在下で架橋する方法と、押出に先立ち、あらかじめ架橋を完了しておく方法が採用できるが、前者の場合は樹脂の濃度が発泡剤によつて希釈されて架橋速度が低下したり、また、その結果架橋剤量をかなり多く使用する必要性が生じるなどの不都合が伴う場合があるので、できるだけ押出しに先立ち、あらかじめ架橋を完了しておく後者の方法が有利である。

本発明方法は、通常使用されている型の発泡用押出機を用いて行うことができるが、ダイス及び発泡剤注入口を備えた2台の連結した押出機を用いるのが有利である。

トルエン煮沸前の架橋ポリオレフィン樹脂重量である)。

また、H.M.I.は、樹脂の流動特性の目安として、JIS K-6760に規定された Melt Index (M.I.と略す) 測定法において、標準的な測定条件が温度190°C、荷重2.16kgであるのに対し、高荷重側での流動特性をみる目安として、荷重21.6kg、温度190°Cの測定条件によつて得られたM.I.であり、単位は% / 10分である。

ゲル分率が20%を超えると樹脂の流動性が著しく低下し、通常の押出機ではもはや押出すことが困難となつてくる。好ましいゲル分率は15%以下である。ゲル分率が20%以下で、かつH.M.I.が15.0% / 10分以上の場合は、架橋されているポリオレフィン樹脂の「伸び」が不足しているためとみられる原因によつて気泡が破裂しやすく、高発泡倍率の発泡体が得がたい。架橋されたポリオレフィン樹脂の「伸び」は、該樹脂の常温又は融点、軟化点以上での引張応力-引張伸び特性などを測定することによつて求められる。ゲ

例えは第一押出機と第二押出機とを連結管で接続し、第二押出機の先端にダイスを配設する。これらの装置はいずれも電気ヒーター又は加熱オイルなど適当な加熱手段により、任意の温度に正確に制御されている。発泡剤注入口は、第一押出機の中間部先端寄りに設けられ、ここから発泡剤が可塑化樹脂中に強制的かつ定量的に注入される。押出を行うに先立つて架橋を完了する方法の場合は、上記の第一及び第二押出機とは別に、さらに押出機を配設し、これによつて架橋剤を練り込むようにするのが有利である。

本発明は、従来の物理的発泡方法、化学的発泡方法に対して、物理化学的発泡方法と称すべき性格のものであるが、化学的発泡法の如き広い発泡温度領域を有し、しかも簡単な工程で、かつ経済的に従来発泡が困難とされてきた多くのポリオレフィン樹脂の高発泡化を実現することができるのと、その工業的価値は極めて大きい。

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によつてなんら

限定されるものではない。

なお、実施例中の発泡体特性は以下の方法で測定したものである。

- (1) 発泡倍率；使用した樹脂の比重を、発泡後の発泡体の比重で除した値。
- (2) 座屈率；縦 5 cm、横 5 cm、厚み 5 cm の発泡体を元厚の 5.0 % まで圧縮し、直ちに荷重を除いて 1 時間放置する。放置後の発泡体厚みを初期厚み (5 cm) で除したものの百分率で示す。
15 % を超えるものはクッション性に優るものとして不合格とした。
- (3) セル (気泡) の状態；ボイド (空洞) など局部的に大きく不均一なセルが存在しないかどうかを肉眼観察する。座屈率とあわせて独立気泡の発泡体となつているか、セルの破壊を生じて連続気泡化しているかを顕微鏡で観察する。

実施例 1

ダイス及び発泡剤注入口を備えた、第一押出機 (径 4.0 mm φ、L/D = 30) と第二押出機 (径 6.5 mm φ、L/D = 30) を用いて高発泡体の製造

この内で組成物は徐々に冷却される。ダイス温区は 118 °C にて良好な発泡状態が得られた。発泡体の特性を測定した結果を第 1 表に示す。発泡倍率は 5.0 倍と極めて高く、しかも座屈率は 7 % と低く、クッション性に優れた、セル (気泡) が均一にして微細な外観の美麗な発泡体が得られた。

実施例 2

実施例 1 においてポリオレフィン樹脂を重量平均分子量 1.3 万の高密度ポリエチレン (旭化成工業 (株) 製、サンテック S 360)、発泡剤の種類及びその添加量を 1,2-ジクロロテトラフルオロエタン、0.15 モル / 100 g 樹脂、架橋剤の添加量を 0.07 重量部とした以外は実施例 1 と同様の方法で発泡体を得た。

架橋高密度ポリエチレンのゲル分率は 7 %、H.M.I. は 10.0 % / 10 分であつた。得られた発泡体の特性を第 1 表に示す。発泡倍率は 2.5 倍と高倍率の発泡体であり、座屈率も 8 % と低く、クッション性も優れたものであつた。実施例 1 に比し、若干セルの状態が粗いが均一な独立気泡型のセル

を行つた。

すなわち、架橋剤ジクミルバー オキシド 0.09 重量部と重量平均分子量 2.6 万の高密度ポリエチレン (旭化成工業 (株) 製、サンテック B 870) 100 重量部をヘンシエルミキサーで十分混合したのち、架橋用の押出機に投入し、十分架橋剤の樹脂中への分散を行い、しかるのち架橋を完了してペレット状態で取り出す。この架橋高密度ポリエチレンのゲル分率は 8 %、H.M.I. は 4.3 % / 10 分であつた。

このペレットを発泡用の第一押出機に供給する。シリンダーの温度はホッパー側より先端に向かつて 180 °C、200 °C、200 °C に設定されており、これにより十分樹脂可塑化し、これに発泡剤として 1,2-ジクロロテトラフルオロエタンとトリクロロモノフルオロメタンの混合物を、樹脂 100 g に対してそれぞれ 0.15 モル、計 3.0 モルの割合で定期的に供給する。この樹脂-発泡剤組成物を第二押出機に導く。第二押出機はダイスに向かつて 170 °C、150 °C、120 °C に温度が制御されており、

を行する発泡体であつた。

実施例 3

実施例 1 において、ポリオレフィン樹脂を低圧法低密度ポリエチレン (三井石油化学 (株) 製、ウルトゼックス 2021 F)、発泡剤の種類及びその添加量を 1,2-ジクロロテトラフルオロエタン、0.20 モル / 100 g 樹脂、架橋剤の種類及びその添加量を 2,5-ジメチル-2,5-ジ(チープチルバーオキシ)ヘキサン、1.2 重量部とした以外は、実施例 1 と同様の方法で発泡体を得た。その結果を第 1 表に示す。架橋低圧法低密度ポリエチレンのゲル分率は 9 %、H.M.I. は 13.0 % / 10 分であつた。発泡体の発泡倍率は 3.0 倍と高く、座屈率は 6 % と低く、クッション性に優れた発泡体であり、セルは均一な独立気泡型のセルで発泡が問題なく行なわれたことを示していた。

実施例 4

ポリプロピレン (昭和油化 (株) 製、ショアロマ PA 432) 100 重量部に対して、架橋剤としてジクミルバー オキシド 0.03 重量部をドライブレンド

特開昭57-133032 (5)

したのち、第1の押出機に投入する。第一押出機には発泡剤としてトリクロロモノフルオロメタンを0.20モル/100g樹脂の割合で定常的に供給する。ポリブロビレンは第一押出機で発泡剤の存在下に徐々に架橋が進行しつつ、第二押出機に導入され、第二押出機、ダイスで冷却され、175°Cで発泡される。架橋ポリブロビレンのゲル分率は6%，H.M.I.は79/10分であつた。発泡体の特性を第1表に示す。発泡倍率は3.2倍と高く、座屈率は7%と低く、クッション性は優れたものであつた。モルの状態は均一にて独立気泡型のものであつた。

実施例5

エチレン-酢酸ビニル共重合体（日本ユニカー（株）製、NUC-3140BK）100重量部に対して、架橋剤として α, α' -ビス(テープチルバーオキシ)P-ジイソプロピルベンゼン0.1重量部を添加し、第一押出機で発泡剤としてジクロロジフルオロメタンを0.17モル/100g樹脂の割合で用い、架橋を進行させる。この樹脂-発泡剤組成物を第二押

出機で冷却しつつ、ダイス温度100°Cにおいて発泡押出した。架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体のゲル分率は12%、H.M.I.は139/10分であつた。発泡体の特性を第1表に示す。発泡倍率は3.1倍と高く、座屈率は9%と低く、クッション性に優れており、セルは均一にて独立気泡型の優れたものであつた。

第 1 表

実施例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
イ ン ジ ク レ ン 樹 脂	種類	高密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン	低圧法 低密度ポリオレフイン	ポリブロビレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体
	メーカー	旭化成工業(株)	旭化成工業(株)	三井石油化学	昭和油化	日本ユニカー
	グレード名	サンテック B-670	サンテック S-360	ウルトゼクス 2021P	ショプロマー PA432	NUC-3140BK
溶剤有 剤型 充填 添加 物	種類①)	R114/R11	R114	R114	R11	R12
	添加量(モル/100g樹脂)	0.15/0.15=0.3	0.15	0.20	0.20	0.17
有 機 溶 剤 生 物	種類	ジクミル バーオキシド	ジクミル バーオキシド	2,5-ジメチル-2,5- ジ(テープチルバーオキシ)ヘキサン	ジクミル バーオキシド	α, α' -ビス(テープチルバーオキシ)P-ジイソブロビルベンゼン
	添加量②)(phr)	0.09	0.07	1.2	0.03	0.10
	添加時期	押出前	押出前	押出前	押出機中	押出機中
ジ クロ ロ ジ フル オ メ タ ン	ゲル分率(%)	8	7	9	6	12
	H.M.I. (9/10分)	4.3	10	13	7	13
発 泡 作 物	発泡倍率(倍)	5.0	2.5	3.0	3.2	3.1
	座屈率(%)	7	8	6	7	9
	セルの状態	均一微細セル 独立気泡	均一セル、若干粗い 独立気泡	均一セル 独立気泡	均一セル 独立気泡	均一セル 独立気泡

注1) 発泡剤の種類の略号は次の意味をもつ。

R11 : トリクロロモノフルオロメタン

R12 : ジクロロジフルオロメタン

R114 : 1,2-ジクロロテトラフルオロエタン

2) 樹脂100重量部に対する添加量部である。

比較例 1

実施例 1において、有機過酸化物のジクミルバーオキシドの添加量を 0.15 重量部とした以外は実施例 1 を全く同様にして実施した。結果を第 2 表に示す。架橋ポリエチレンのゲル分率が 30 %にも達しており、樹脂の流動性が著しく低く、押出することは不可能であつた。

比較例 2

実施例 1において、有機過酸化物ジクミルバーオキシドの添加量を 0.05 重量部とした以外は実施例 1 と全く同様にして発泡体を得た。結果を第 2 表に示す。架橋ポリエチレンのゲル分率は 5 %で良好であつたが、H.M.I. が 209 / 10 分と高く、発泡体の発泡倍率は 1.7 倍と低く、座屈率も 30 %と大きく、著しくクッション性が劣る。セルの状態を観察したところセルのいたるところに裂け目(破裂した穴)が認められ、連続気泡体となつていた。

比較例 3

実施例 2において、有機過酸化物ジクミルバ

オキサイドの添加量を 0.12 重量部とした以外は実施例 2 と同様の方法で発泡体を得た。結果を第 2 表に示す。架橋ポリエチレンの H.M.I. は 59 / 10 分以下と良好であつたが、ゲル分率が 25 %にも達し、押出し発泡することが不可能であつた。

比較例 4

実施例 2において、有機過酸化物ジクミルバーオキシドの添加量を 0.03 重量部とした以外は実施例 2 と全く同様にして発泡体を得た。結果を第 2 表に示す。架橋ポリエチレンのゲル分率は 3 %で良好であつたが、H.M.I. は 259 / 10 分と高く、得られた発泡体の発泡倍率は 1.3 倍と低く、座屈率は 40 %と高く、クッション性が極めて劣るものであつた。顕微鏡でセルの状態を観察したところ、セルが破れて連続気泡化していた。

第 2 表

比較例		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
項目	種類	高密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン
イソブリオレフ	メーカー	旭化成工業(株)	旭化成工業(株)	旭化成工業(株)	旭化成工業(株)
	グレード名	サンテック B 870	サンテック B 870	サンテック B 360	サンテック B 360
泡剤有効剤発泡	種類 ¹⁾	R114/R11	R114/R11	R114	R114
	添加量(モル/100g樹脂)	0.15/0.15=0.3	0.15/0.15=0.3	0.15	0.15
過酸化物	種類	ジクミルバーオキシド	ジクミルバーオキシド	ジクミルバーオキシド	ジクミルバーオキシド
	添加量 ²⁾ (phr)	0.15	0.05	0.12	0.03
	架橋時間	押出前	押出前	押出前	押出前
シオレフ樹脂	ゲル分率(%)	30	5	25	3
ブリ	H.M.I. (9/10分)	15	20	5	25
の発泡	発泡倍率(倍)		1.7		1.3
泡	座屈率(%)		30		40
性体	セルの状態		連続気泡		連続気泡

注 1), 2) は第 1 表のそれと同様の意味を表わす。

昭 63. 2. 16 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 判 正 書

昭和62年10月13日

昭和56年特許願第 18487号(特開昭57-133032号, 昭和57年8月17日発行 公開特許公報 57-1331号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 3(3)

Int. C.I.	識別記号	庁内整理番号
C08J 9/14	CBS	8517-4F
B29C 47/00		6660-4F
// B29K 23:00		
105:04		
105:24		

全文補正明細書

1. 発明の名称 ポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリオレフィン樹脂を有機過酸化物の存在下で加熱し、ゲル分率が20%を超えず、かつH.M.I.が15.0%／10分を超えない範囲まで架橋処理したのち、低沸点の有機溶剤型発泡剤と高温高圧下において混合し、次いで低温低圧域に押出することを特徴とするポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば本発明は、化学的発泡に匹敵する広い発泡温度領域を有する物理的発泡により簡単な操作及び条件選択でポリオレフィン樹脂高発泡体を製造する方法

特許序長官 小川邦夫殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第18487号

2. 発明の名称

ポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003)旭化成工業株式会社

代表者 世古真臣

4. 代理人

東京都港区新橋2丁目2番2号川志満・邦信ビル8階
(7182)弁理士 阿形 明

電話(591)9910番

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書全文

8. 補正の内容 別紙のとおり

62.10.13
明細書全文

方式
審査 二言

に関するものである。

従来、ポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法として、大別して物理的発泡方法と化学的発泡方法の2種類が知られている。すなわち、物理的発泡方法は、溶融状態のポリオレフィン樹脂に対して高溫高圧下で揮発性発泡剤(物理発泡剤ともいう)を混合し、これを低温低圧域に押出することによって高発泡体を得る方法であり、一方、化学的発泡方法は、有機過酸化物などの架橋剤を用いて樹脂を架橋し、その粘弾性特性を発泡に適するよう調節したのち又は調節しつつ熱分解型発泡剤(化学発泡剤ともいう)を用いて高発泡体を得る方法である。

ところで、物理的発泡法は、無架橋発泡法のため工程が簡単であるという特徴を有する反面、発泡に適する温度範囲が極めて狭く、特に高結晶性のポリオレフィン樹脂についてはその傾向が著しく未だに工業的に実用化しうる技術が完成されていないのが現状である。

これに対し、化学的発泡法は、架橋剤によつて

樹脂の粘弹性を調節するので、発泡温度領域が広がり発泡が容易になるが、押出機によつてまず未架橋シートを製造し、その後に架橋、発泡工程を行わなければならないため、安価な物理発泡剤を用いることができず、高価な化学発泡剤を用いざるを得ないという問題を伴う。

本発明者らは、かかる現状に鑑み、化学的発泡法のように広い発泡温度領域を有し、しかも物理的発泡法のように簡単な工程で、かつ経済的な方法によつてポリオレフィン樹脂の高発泡体を製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、ポリオレフィン樹脂を有機過酸化物の存在下で加熱し、ゲル分率が20%を超えず、かつH. M. I. が15.0%／10分を超えない範囲まで架橋処理したのち、低沸点の有機溶剤型発泡剤と高温高圧下において混合し、次いで低温低圧域に押出することを特徴とするポリオレフィン樹脂高発泡体の製造方法である。

本発明方法に用いるポリオレフィン樹脂として

で、反応性モノマーなどの樹脂改質剤を添加して架橋を促進させる必要がある。

また、高密度ポリエチレンの中でも、特に重量平均分子量が20万以上のものは、本発明におけるゲル分率とH. M. I. の範囲を満足する樹脂の改質を比較的容易に達成しうる。

本発明に用いる有機溶剤型発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、ベンタンのような脂肪族炭化水素化合物、ジクロロジフルオロメタン、1,2-ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロモノフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、塩化メチル、塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素化合物、エチルアルコール、プロピルアルコールのようなアルコール類、エーテル類、エステル類などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上の混合物として用いてもよい。好ましい発泡剤としては、発泡後の発泡体の経時収縮が少なく、かつ取扱い上も安全な1,2-ジクロロテトラフルオロエタンが挙げられるが、さらに好ましい発泡剤として1,2-ジクロ

は、例えば低密度、中密度、高密度のポリエチレン、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレンなどのエチレンを主成分とする共重合体、ポリプロピレン、プロピレンを主成分とする共重合体、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルベンテン-1などの1種又は2種以上の混合物、あるいはこれらを主成分とする他のプラスチック、ゴムとの混合物などが挙げられるが、本発明方法が効果的に適用しうる好ましいポリオレフィン樹脂は、高結晶性のポリエチレン及びポリプロピレンであり、またポリマーを構成する高分子の側鎖にほとんど長鎖分枝を有しない低圧法低密度ポリエチレンである。より好ましいポリオレフィン樹脂は高密度ポリエチレンであり、さらに最も好ましいものは重量平均分子量が20万以上の高分子量高密度ポリエチレンである。

ところで、ポリエチレンは有機過酸化物によつて容易に架橋するのに対し、ポリプロピレンはそのままでは分解して架橋することが困難であるの

ロテトラフルオロエタンとトリクロロモノフルオロメタンとの混合物若しくは1,2-ジクロロテトラフルオロエタンとジクロロジフルオロメタンとの混合物を挙げることができる。これらの混合系の発泡剤を用いることによつて、より均一微細な気泡を生成させることができると想定となり、クッション性、断熱性などを良化することができる。

発泡剤の使用量は、樹脂100gに対して0.01～2.0モルの範囲であるのが好ましい。

本発明で用いる有機過酸化物は、加熱することにより分解してラジカルを発生する通常の有機過酸化物でよく、ポリオレフィンに比較的適するものとしては、例えばジクミルバーオキシド、 α, α' -ビス(1-ブチルバーオキシ)-p-ジイソブロビルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルバーオキシ)ヘキシル-3などが挙げられるが、特に好ましい架橋剤は、架橋速度、架橋効率などが優れているジクミルバーオキシドである。

架橋剤の使用量は、樹脂 100 重量部に対して 0.01 ~ 5 重量部の範囲であるのが好ましい。

本発明では、発泡時にポリオレフィン樹脂が有機過酸化物によつてゲル分率が 20 % 以下で、かつ H.M.I. が 15.0 g / 10 分以下に架橋されていることが必要である。

ここでいうゲル分率は、以下の式により求められる。

$$\text{ゲル分率}(\%) = \frac{W'}{W} \times 100$$

(ただし W' はトルエン中で架橋ポリオレフィン樹脂を 10 時間煮沸後の未溶融樹脂重量、 W はトルエン煮沸前の架橋ポリオレフィン樹脂重量である)。

また、H.M.I. は、樹脂の流動特性の目安として、JIS K-5750 に規定された Melt Index (M.I. と略す) 測定法において、標準的な測定条件が温度 190 °C、荷重 2.16 kg であるのに対し、高荷重側での流動特性をみる目安として、荷重 21.6 kg、温度 190 °C の測定条件によつて得られた M.I. であり、単位は g / 10 分である。

立ち、あらかじめ架橋させておく場合とがある。しかし、前者の場合は、樹脂の濃度が発泡剤によつて希釈されて架橋速度が低下したり、また架橋速度を高めるために架橋剤量を多くすると、セルが不均一になり、かつ表面に凹凸を生じて発泡体の品質が劣化するという好ましくない結果をもたらす。したがつて、本発明方法においては、後者すなわち発泡剤を注入する以前に架橋を完了させておく方法が用いられる。

本発明方法は、通常使用されている型の発泡用押出機を用いて行うことができるが、ダイス及び発泡剤注入口を備えた 2 台の連結した押出機を用いるのが有利である。

この場合は、例えば第一押出機と第二押出機とを連続管で接続し、第二押出機の先端にダイスを配設する。これらの装置はいずれも電気ヒーター又は加熱オイルなど適当な加熱手段により、任意の温度に正確に制御されている。発泡剤注入口は、第一押出機の中間部先端寄りに設けられ、ここから発泡剤が可塑化樹脂中に強制的かつ定量的に注

ゲル分率が 20 % を超えると樹脂の流动性が著しく低下し、通常の押出機ではもはや押出しが困難となつてくる。好ましいゲル分率は 15 % 以下である。ゲル分率が 20 % 以下で、かつ H.M.I. が 15.0 g / 10 分以上の場合は、架橋されているポリオレフィン樹脂の「伸び」が不足しているためとみられる原因によつて気泡が破裂しやすく、高発泡倍率の発泡体が得がたい。架橋されたポリオレフィン樹脂の「伸び」は、該樹脂の常温又は融点、軟化点以上での引張応力 - 引張伸び特性などを測定することによつて求められる。ゲル分率が 20 % 以下で、かつ H.M.I. を 15.0 g / 10 分以下にするのが困難である場合には、ジビニルベンゼン、トリアリルシアスレートなどの架橋助剤を少量併用するなどの方法によつて比較的容易に達成することができる。

一般に高発泡体の製造に際しては、発泡を開始する以前に所定の架橋を完了させることが必要であり、この架橋の時期については、押出機中で有機溶剤型発泡剤の存在下で行う場合と、押出に先

入される。

そして、架橋剤は、発泡剤注入口よりも前のスクリュー部でポリオレフィン樹脂に添加され、高せん断発熱を伴う架橋反応域を経て発泡剤注入口に達するようになる。この場合、上記の第一押出機及び第二押出機とは別に、架橋用押出機を配設し、これによつて架橋を完了させた樹脂ペレットを調製し、これを発泡用の第一押出機及び第二押出機に供給する方法によつて行うこともできる。

本発明は、従来の物理的発泡方法、化学的発泡方法に対して、物理化学的発泡方法と称すべき性格のものであるが、化学的発泡法の如き広い発泡温度領域を有し、しかも簡単な工程で、かつ経済的に従来発泡が困難とされてきた多くのポリオレフィン樹脂の高発泡化を実現することができるの、その工業的価値は極めて大きい。

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によつてなんら限定されるものではない。

なお、実施例中の発泡体特性は以下の方法で測

定したものである。

- (1) 発泡倍率：使用した樹脂の比重を、発泡後の発泡体の比重で除した値。
- (2) 座屈率：縦 5 cm、横 5 cm、厚み 5 cm の発泡体を元厚の 50 % まで圧縮し、直ちに荷重を除いて 1 時間放置する。放置後の発泡体厚みを初期厚み (5 cm) で除したものの百分率で示す。
15 % を超えるものはクッシン性に劣るものとして不合格とした。
- (3) セル (気泡) の状態：ボイド (空洞) など局部的に大きく不均一なセルが存在しないかどうかを肉眼観察する。座屈率とあわせて独立気泡の発泡体となつているか、セルの破壊を生じて連続気泡化しているかを顕微鏡で観察する。

実施例 1

ダイス及び発泡剤注入口を備えた、第一押出機 (径 40 mm φ, L/D = 30) と第二押出機 (径 65 mm φ, L/D = 30) を用いて高発泡体の製造を行つた。

すなわち、架橋剤ジクミルパーオキシド 0.09

の特性を測定した結果を第 1 表に示す。発泡倍率は 50 倍と極めて高く、しかも座屈率は 7 % と低く、クッシン性に優れた、セル (気泡) が均一にして微細な外観の美麗な発泡体が得られた。

実施例 2

実施例 1においてポリオレフィン樹脂を重量平均分子量 13 万の高密度ポリエチレン (旭化成工業製、サンテック S 360)、発泡剤の種類及びその添加量を 1,2-ジクロロテトラフルオロエタン、0.15 モル / 100 g 樹脂、架橋剤の添加量を 0.07 重量部とした以外は実施例 1 と同様の方法で発泡体を得た。

架橋高密度ポリエチレンのゲル分率は 7 %、H.M.I. は 10.09 / 10 分であつた。得られた発泡体の特性を第 1 表に示す。発泡倍率は 25 倍と高倍率の発泡体であり、座屈率も 8 % と低く、クッシン性も優れたものであつた。実施例 1 に比し、若干セルの状態が粗いが均一な独立気泡型のセルを有する発泡体であつた。

実施例 3

重量部と重量平均分子量 26 万の高密度ポリエチレン (旭化成工業製、サンテック B 870) 100 重量部をヘンシエルミキサーで十分混合したのち、架橋用の押出機に投入し、十分架橋剤の樹脂中への分散を行い、しかるのち架橋を完了してペレット状態で取り出す。この架橋高密度ポリエチレンのゲル分率は 8 %、H.M.I. は 4.39 / 10 分であつた。

このペレットを発泡用の第一押出機に供給する。シリンダーの温度はホッパー側より先端に向かつて 180 ℃、200 ℃、200 ℃ に設定されており、これにより十分樹脂可塑化し、これに発泡剤として 1,2-ジクロロテトラフルオロエタンとトリクロロモノフルオロメタンの混合物を、樹脂 100 g に対してそれぞれ 0.15 モル、計 3.0 モルの割合で定常的に供給する。この樹脂 - 発泡剤組成物を第二押出機に導く。第二押出機はダイスに向かつて 170 ℃、150 ℃、120 ℃ に温度が制御されており、この内で組成物は徐々に冷却される。ダイス温度は 118 ℃ にて良好な発泡状態が得られた。発泡体

実施例 1において、ポリオレフィン樹脂を低圧法低密度ポリエチレン (三井石油化学製、ウルトゼックス 2021 F)、発泡剤の種類及びその添加量を 1,2-ジクロロテトラフルオロエタン、0.20 モル / 100 g 樹脂、架橋剤の種類及びその添加量を 2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルペーバーオキシ) ヘキサン、1.2 重量部とした以外は、実施例 1 と同様の方法で発泡体を得た。その結果を第 1 表に示す。架橋低圧法低密度ポリエチレンのゲル分率は 9 %、H.M.I. は 13.09 / 10 分であつた。発泡体の発泡倍率は 30 倍と高く、座屈率は 6 % と低く、クッシン性に優れた発泡体であり、セルは均一な独立気泡型のセルで発泡が問題なく行なわれたことを示していた。

実施例 4

発泡剤注入口を先端に備えた第一押出機 (径 40 mm φ, L/D = 36) とダイスを備えた第二押出機 (径 65 mm φ, L/D = 30) を用いて高発泡体の製造を行つた。

実施例 2 で用いたヘンシエルミキサー調合組成

昭 63. 2. 16 発行

物を第一押出機のホッパーに供給する。シリンドーの温度はホッパー側より先端に向かつて 140°C, 140°C, 180°C に設定されており、スクリューのメタリング部には高せん断リング (39.6 φ × 50 mm) がついており、この部分で、溶融樹脂中に架橋剤が十分に分散混合したものが架橋する条件に設定されている。架橋完了した後、スクリュー先端に設けられた発泡剤注入口より供給される発泡剤と混合する条件とする。発泡剤の種類及び添加量は実施例 2 と同様である。この樹脂-発泡剤組成物を実施例 2 と同様な方法及び条件にて第二押出機に導き発泡体を得た。架橋高密度ポリエチレンのゲル分率は 1.0 %, H.M.I. は 7.8 / 1.0 分であつた。発泡体の特性を第 1 表に示す。発泡倍率は 2.4 倍と高倍率の発泡体であり、座屈率も 7 % と低く、クッション性も優れた、セル (気泡) が均一にして微細な外観の美麗な発泡体が得られた。

実施例 5

実施例 4 においてポリオレフイン樹脂をポリブ

ロビレン (昭和油化製、ショアローマー PA432), 発泡剤の種類及びその添加量をジクロロジフルオロメタン、0.2 モル / 100 g 樹脂、架橋剤の種類及びその添加量を 2.5-ジメチル-2,5-ジ(チープチルバーオキシ)ヘキシン-3, 0.04 重量部、架橋助剤としてジビニルベンゼン、1.5 重量部添加し、そして第一押出機のシリンドー温度を 140°C, 170°C, 200°C、第二押出機の温度を 170°C, 170°C, 165°C に設定し 163°C にて発泡した以外は実施例 4 と同様の方法で発泡体を得た。架橋ポリブロビレンのゲル分率は 1.1 %, H.M.I. は 4.9 / 1.0 分であつた。発泡体の特性を第 1 表に示す。発泡倍率は 3.2 倍と高く、座屈率は 9 % と低く、クッション性に優れており、セルは均一にて独立気泡型の優れたものであつた。

第 1 表

実施例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ポリオレフイン樹脂	種類	高密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン	低密度ポリオレフイン	高密度オクタニテレン	ポリブロビレン
	ノーマー	低密度ポリエチレン	低密度ポリエチレン	低密度ポリオレフイン	低密度オクタニテレン	低密度オクタニテレン
	グレード名	サンテック R 170	サンテック R 360	三井石油化学 (株)	低密度ポリエチレン (株)	低密度ポリエチレン (株)
高密度ポリオレフイン樹脂	種類	R 114 / R 11	R 114	R 114	R 114	R 114
	添加量 (g/mL / 100 g 樹脂)	0.15 / 0.15 - 0.1	0.15	0.20	0.13	0.13
低密度ポリオレフイン樹脂	種類	ジクロロバーオキド	ジクロロバーオキド	2,5-ジメチル-2,5-ジ(チープチルバーオキド)ヘキシン	ジクロロバーオキド	ジクロロバーオキド (ニーフルオロメタン) ヘキシン-1
	添加量 (%) (par)	0.09	0.07	1.2	0.67	0.67
発泡助剤	種類	押出機	押出機	押出機	押出機中発泡剂注入用	押出機中発泡剂注入用
ジクロロバーオキド	ゲル分率 (%)	8	7	9	1.0	1.1
	H.M.I. (分 / 1.0 分)	4.3	1.0	1.3	7	7
発泡倍率 (倍)		5.0	2.5	3.0	8.4	3.2
座屈率 (%)		7	8	6	7	9
セルの状況	均一多孔セル 独立気泡	均一多孔、均一独立 独立気泡	均一セル 独立気泡	均一セル 独立気泡	均一セル 独立気泡	均一セル 独立気泡

注 1) 見た割の機器の略号は次のとおり。

R 114 : ジクロロモノフルオロメタン
R 12 : ジクロロジフルオロメタン
R 170 : 1,1-ジクロロオクトフルオロエチレン

2) 重量 100 g 樹脂に対する添加量を示す。

比較例 1

実施例 1において、有機過酸化物のジクミルバーオキシドの添加量を 0.15 重量部とした以外は実施例 1 と全く同様にして実施した。結果を第 2 表に示す。架橋ポリエチレンのゲル分率が 3.0 % にも達しており、樹脂の流動性が著しく低く、押出することは不可能であつた。

比較例 2

実施例 1において、有機過酸化物ジクミルバーオキシドの添加量を 0.05 重量部とした以外は実施例 1 と全く同様にして発泡体を得た。結果を第 2 表に示す。架橋ポリエチレンのゲル分率は 5 % で良好であつたが、H.M.I. が 2.09 / 1.0 分と高く、発泡体の発泡倍率は 1.7 倍と低く、座屈率も 3.0 % と大きく、著しくクッシン性が劣る。セルの状態を観察したところセルのいたるところに裂け目(破裂した穴)が認められ、連続気泡体となつていた。

比較例 3

実施例 2において、有機過酸化物ジクミルバ-

1.39 / 1.0 分であつた。発泡体の特性を第 2 表に示す。発泡倍率は 2.6 倍と高倍率の発泡体であるが、セルは不均一で座屈率も 2.1 % と大きくクッシン性の劣るものであつた。

比較例 6

実施例 4において架橋剤添加量を 0.15 重量部とし、発泡剤と同時に圧入し、発泡剤の存在下で架橋が進行する方法をとつた以外は実施例 1 と同様の条件で発泡体を得た。架橋ポリエチレンのゲル分率は 1.1 %、H.M.I. は 6.9 / 1.0 分であつた。発泡倍率は 2.3 倍と高倍率の発泡体であるが、セルは不均一で発泡体表面凹凸の激しいものであつた。座屈率も 3.0 % と大きく著しくクッシン性の劣るものであつた。セルの状態を観察したところ、セルのいたるところに裂け目が認められ、連続気泡体となつていた。

オキシドの添加量を 0.12 重量部とした以外は実施例 2 と同様の方法で発泡体を得た。結果を第 2 表に示す。架橋ポリエチレンの H.M.I. は 5.9 / 1.0 分以下と良好であつたが、ゲル分率が 2.5 % にも達し、押出し発泡することが不可能であつた。

比較例 4

実施例 2において、有機過酸化物ジクミルバーオキシドの添加量を 0.03 重量部とした以外は実施例 2 と全く同様にして発泡体を得た。結果を第 2 表に示す。架橋ポリエチレンのゲル分率は 3 % で良好であつたが、H.M.I. は 2.59 / 1.0 分と高く、得られた発泡体の発泡倍率は 1.3 倍と低く、座屈率は 4.0 % と高く、クッシン性が極めて劣るものであつた。顯微鏡でセルの状態を観察したところ、セルが破れて連続気泡化していた。

比較例 5

実施例 4において、架橋剤を発泡剤と同時に圧入し、発泡剤の存在下で架橋が進行する方法をとつた以外は実施例 4 と同様の条件で発泡体を得た。架橋ポリニチレンのゲル分率は 5 %、H.M.I. は

昭 63. 2. 16 発行

第 2 表

項目		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ンボリオレフイ	種類	高密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン	高密度ポリニチレン	高密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン
	メーカー	旭化成工業㈱	旭化成工業㈱	旭化成工業㈱	旭化成工業㈱	旭化成工業㈱	旭化成工業㈱
	グレード名	サンテック B 870	サンテック B 870	サンテック S 360	サンテック S 360	サンテック B 360	サンテック S 360
型有機発泡剤	種類 ¹⁾	R 114 / R 11	R 114 / R 11	R 114	R 114	R - 114	R - 114
	添加量 ²⁾ (モル/100g樹脂)	0.15 / 0.15 = 0.3	0.15 / 0.15 = 0.3	0.15	0.15	0.15	0.15
	添加量 ²⁾ (phr)	0.15	0.05	0.12	0.03	0.07	0.15
有機過酸化物	架橋時期	押出前	押出前	押出前	押出前	押出後発泡剤共存	押出後発泡剤共存
	ゲル分率 (%)	30	5	25	3	5	11
	H.M.I. (9/10分)	15	20	5	25	13	6
発泡体の特性	発泡倍率 (倍)		17		13	26	23
	座屈率 (%)	押出し不可能	30	押出し不可能	40	21	30
	セルの状態		連続気泡		不均一セル	不均一セル 連続気泡	

注 1), 2) は第 1 表のそれと同様の意味を表わす。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿形明